

COATING COMPOSITION

Title:
Patent Number: JP56161475
Publication date: 81-12-11
Inventor(s): TAKAMIZAWA MINORU; others: 03
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD
Application Number: JP800066133 800519
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D3/82, C08L83/04
Requested Patent: JP56161475
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the titled compsn. which exhibits good adhesive properties to various substrates and produces a coating film having excellent wear resistance and weather resistance, consisting of an organotrialkoxysilane, a specified organosilicon compd. and colloidal silica.

CONSTITUTION: 100pts.wt. Organotrialkoxysilane (A) of formula I [wherein R<1> is (un)substituted monovalent hydrocarbon group; R<2> is alkyl] is mixed with 1-30pts.wt. organosilicon compd. (B) of formula II [wherein R<3>, R<4> are each alkyl; R<5>, R<6> are each (un)substituted monovalent hydrocarbon group; A is bivalent hydrocarbon group or bivalent org. group. contg O or S; a, b are each 2-3] in the presence of a suitable org. acid. Then 50-200pts. colloidal silica (C) having a particle diameter of 7-50mu is added to the above mixt. The pH of the resulting mixt. is adjusted to 3.0-6.0. Then the mixt. is aged at ordinary temp. -60 deg.C for 10hr-7 days. This compsn. is coated on the surface of a substrate such as a plastic molded article so as to give a coat having a thickness of 0.1-20mu, and can be cured by heating to 60-150 deg.C.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—161475

⑫ Int. Cl.³
 C 09 D 3/82
 C 08 L 83/04

識別記号

庁内整理番号
 7455—4 J
 7019—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月11日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ コーティング組成物

⑮ 発明者 吉岡博

安中市築港791—4

⑯ 特 願 昭55—66133

⑮ 発明者 清水久司

安中市西上蔵部1610

⑰ 出 願 昭55(1980)5月19日

⑰ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6

⑱ 発明者 高見沢 勉

番1号

安中市蔵部3—17—3

⑲ 代理人 弁理士 山本 亮一

⑳ 発明者 井上 凱夫

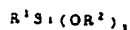
安中市蔵部3—19—1

1 発明の名称

コーティング組成物

2 特許請求の範囲

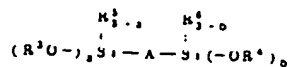
I 何一様式



(式中、 R^1 は置換または非置換の一価炭化水素基、 R^2 はアルキル基である)で示されるオルガノトリアルコキシラン

100重量部、

II 一様式



(式中、 R^3 及び R^4 は同種もしくは異種のアルキル基、 R^3 及び R^4 は同種もしくは異種の置換または非置換の一価炭化水素基、A は二価炭化水素基または置換炭素またはハロゲン原子を含む二価の有機基で

ある。 R^3 及び R^4 は2または3である)で示される有機けい素化合物

1—30重量部、

III 一様式

IV コロイダルシリカ 50—200重量部

からなるコーティング組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は耐水性、耐熱性を付与した被覆を与えることができるコーティング組成物に関するものである。

一般にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などからなるプラスチック類は、強度が高く耐水性が小さいのが特徴で、また耐熱性も劣り、さらにはアルミニウム、鉄などからなる金属材料は強さが大きいものの用途が制限されている。

これらの問題を改良する目的で種々のコーティング組成物が提案され、これには例えばオルガノ

トリシランノール部分重合物の低分子アルコ
ールとコロイド状シリカからなる系において、該
系に酸を加えることにより pH を 3.0 ~ 6.0 範
囲に保持してなる組成物（特開昭 51-2736
号公報参照）が知られているが、この組成物から
得られる被覆は温水に使用するとひび割れが生じ、
またヒートショックに長く長時間の加熱後におい
てもひび割れを生ずるという不利を有する。

そこでこのような不利を除去する目的で、上記
した組成物に、さらにアルコキシアセニルシ
ランを加える試みもなされているが（特開昭
54-87736号公報参照）、これによつても
ひび割れ防止に対する顕著な効果は得られてい
ない。

他方、ひび割れの発生を防止する組成物として、
コロイド状シリカおよびジアルキルアルコキシシ
ランとアルキルトリアルコキシシランとの混合物
からなる組成物（特開昭 53-130732号公

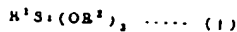
報参照）あるいは二種の異なるアルコキシシラン
とエポキシ化合物、ポリアルケレングリコール、
脂肪族、シカルボン酸エステルおよびりん酸エス
テルから選択される少なくとも一種からなる組成
物（特開昭 53-92844号公報参照）などが
公知とされている。

しかしながら、このような組成物においては、
ジアルコキシシランの使用割合が多くなるにした
がつてひび割れ防止効果は得られるが、反面基材
との密着性が悪くなるとともに硬度がはくとな
り欠点が生ずるようになる。

本発明者らは、上記したような従来の欠点を克服
する目的で鋭意研究を重ねた結果本発明を完成
したのである。

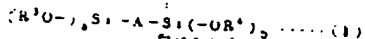
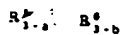
すなわち、本発明は

HI 一般式



（式中、 R^1 は置換または非置換の一元炭化水

素、 R^2 はアルキル基である。）で示されるオ
ルガノトリアルコキシシラン 100 重量部、
II 一般式



（式中、 R^3 はヒドロキシル基、 R^4 はアルキル基、 R^3 シ
は R^4 が置換または非置換の一元炭化水素、
A は二価炭化水素または酸素原子またはハロ
ゲン原子を含む二価の有機基であり、 n は 1
より 2 または 3 である。）で示される有機物
1 ~ 30 重量部

を含む

III コロイドシリカ 50 ~ 200 重量部
からなるものである。

上記した I、II 成分からなる組成物は種々の基
質に対して良好な密着性を示し、またこれらよ
り得られる被覆はひび割れが生ずらず、耐熱性を有
し、また高い硬度を有し、さらに上記組成物を固

化する成分中の A で示される基が酸素原子または
ハロゲン原子を含む有機基である場合にだけこ
うした性質が得られ、またそれがハロゲン
原子を含む有機基である場合にだけこの性質
を有する。

以下、本発明に係るコーティング組成物につ
いて詳細に説明する。

まず、本発明において使用される HI 成分は、上
記一般式 I で示されるオルガノトリアルコ
キシランであつて、式中の R^1 で示される置換
または非置換の一元炭化水素としては例えばメチ
ル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基な
どのアルキル基、シクロヘキシル基あるいはシク
ロペンチル基などのシクロアルキル基、フェニル基
あるいはアリル基などのアルケニル基、フェニル
基あるいはベンジル基などのアリール基、アラム
ニル基、あるいはこれらの基の水素原子が部分的
にハロゲン原子、メロプト基、グランドキシル基、

メタクリロキシ基あるいはアミノ基などで置換された基をあげることが出来る。

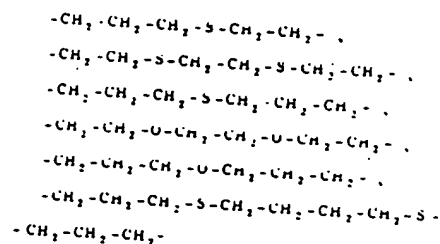
また、 R^2 はアルキル基（好ましくは炭素原子数1~4）を被り、これにはメチル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基などが内示される。

このように内示成分としては、メタトリメトキシシラン、メタトリエトキシシラン、メタトリプロポキシシラン、エタトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリッドキプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどをあげることが出来る。

また、このOH基はその使用に際しては2倍以上の当量を使用してもよいが、この場合では付

ニレン基などのアリーレン基、フェニレン基などのアリール基またはこれらの基の水素原子が部分的にヘロゲン原子、アルキル基などで置換された基をあげることが出来る。

また、炭素原子またはヘロゲン原子を含有する二価の有機基としては、



などが内示される。

そして、好ましくは、

この内示成分である有機基は炭素原子から成り、この炭素原子は、例えば

（H56-161475'3）
い炭素原子に結合するアルコキシ基全体の50%以上がメトキシ基であるような混合物を使用することが望ましい。

つぎに、本発明において使用される内示成分は、上記した一般式(1)で示される有機基の化合物であつて、式中の R^1 および R^2 は同じもしくは異なるアルキル基（好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基）を被り、これにはメチル基、エチル基、プロピル基などが内示され、また R^1 および R^2 は同じもしくは異なる炭素または炭素-酸素結合した基を被り、これには上記 R^1 で内示した基と内示の基をあげることが出来る。

Aは二価炭化水素基（好ましくは炭素原子数2~6の二価炭化水素基）、炭素原子または酸素原子を含有する二価の有機基（好ましくは炭素原子数3~10）であつて、この二価炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、フェ

(1) 式 R^1_{2-n}
(R^1O)_nSi-Y で示されるジ-またはトリアルコキシシランと式 $R^2-Me-A-Me-R^2$ で示されるシラン-アルコール化合物とを反応させる方法、

(2) 式 R^3_{2-n}
(R^3O)_nSi-H で示されるアルコキシノハイドロジエンシランと式 R^4_{2-n}
(R^4O)_nSi-R⁵ で示される炭素原子または酸素原子を含有する二価の有機基とを反応させる方法、

(3) 式 R^6_{2-n}
(R^6O)_nSi-R⁶-SH で示されるモノアルコキシシランと式 $R^7-Me-A-Me-R^7$ で示されるシラン-アルコール化合物とを反応させる方法、

または有機過酸化物の存在下で付加反応させる方法、

(10) 上記(2)で示したアルコキシモノヒドロジェンシロキサンと式 $R^{11}-D-R^{12}$ で示される化合物を白金系触媒の存在下で付加反応させる方法、などをあげることができる。

ただし、上記各式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 A および B は前記と同じ意味であり、 R^7 は置換または非置換の一価炭化水素、 R^8 はアルケル基、 R^9 、 R^{11} および R^{12} は脂肪族不飽和結合を含有する一価炭化水素、 R^{10} は二価炭化水素、 Y はハロゲン原子またはアルコキシ基、 D は二価炭化水素または置換原子を含有する一価の有機物である。

この同成分の有機けい素化合物は上記(10)成分100重量部に対して1~30重量部の範囲とすることが必要とされる。

つぎに本発明において使用される(10)成分として

HEM56-161475(4)
のコロイダルシリカは、シリカのコロイド懸濁液を安定化して利用しやすいものであると、このものは従来公知の各種の方法によつて製造することができ、このコロイダルシリカとしては Ludox (デュポン社製)、Sylor (モンサント社製)、Nalcoag (ナルコ社製)あるいはスノーテックス (日電化学(株)製)などの商品名で知られているものをあげることができる。

なお、本発明においては、安定性にするため分散媒体を得るときに得られる皮膚の特性を向上する目的から、このコロイダルシリカとして粒子径が7~50 μ mの範囲にあるものを使用することが望ましい。

この(10)成分は上記(10)成分100重量部に対して50~200重量部の範囲で使用することが必要である。

一般にコロイダルシリカは安定剤として Na_2U を含有し、これが(10)成分と同成分との混合時に使

れるが、この調整時には(10)成分と同成分との部分縮合反応を促進させるため触媒化合物を微量(助成)することが好ましい。上記(10)成分の反応性はコロイダルシリカの粒径によつて若干異なるが一般には有価で3日間~1週間、40~60℃で10~15時間程度とされる。

なお、本発明の組成物は、ゲル化防止および触媒性にするため皮膚を得る目的からこの組成物のpHを3.0~6.0(好ましくは4.0~5.0)の範囲に調整することが好ましく、このpH調整に使用される酸類としては酢酸、乳酸、プロピオン酸あるいはマレイン酸などをあげることができる。

本発明の組成物は(10)成分と同成分との反応により生成するアルコールが含まれるが、さらに必要に応じて任意の有機溶剤、水あるいはこれらの混合物に溶解ないし分散させて使用してもよく、この有機溶剤としてはノルマル、エタノール、 β -プロパノール、1,10-ブチルアルコールなど

用される例えば酢酸と反応し酢酸ナトリウムを生成し、これが硬化用触媒として作用するのでよく、硬化用触媒の使用は必要ないが、コロイダルシリカとして Na_2U を含有しないものを使用する場合などにおいては一般にシリコーン樹脂を硬化させるために用いられている縮合触媒を使用してもよい。なお、この縮合触媒については触媒寿命、耐水性などの観点から腐蝕性のアルカリ金属塩、高価なアンモニウム塩、高価なアンモニウムハイドロキサイドなどが好ましく、これらの内でも酢酸ナトリウムは特に好適とされる。

この縮合触媒は本発明の組成物を硬化させるのに必要な量、具体的には(10)および同成分の合計量に対して0.05~2重量部の範囲とすれば充分である。

本発明に係る組成物は、例えば(10)成分と同成分とを適当な有機物の存在下であらかじめ混合したのち、これに(10)成分を添加することにより調製さ

特開56-161475(5)

の低分子防食アルコール類、エタレングリコール、
メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどの多価
アルコールとそのエーテル、エステル類、アセト
ン、メチルエーテル、アトラヒドロフラン、
ジオキサンなどの水溶性溶剤などが例示されるが、
本発明においてはこれらの内でも低分子防食アル
コール類、グリコールモノエステル類またはこれ
らの混合物を使用することがよい。また、上記し
た溶剤の2倍以上を組み合わせて使用する場合に
はシロキサンを添加して溶解する目的からCの混
合溶剤中の20〜75重量%は低分子防食アルコ
ール類とすることが望ましい。

なお、本発明の組成物は十分な成膜性を有する
成膜性を増す目的で増量の界面活性剤、例えばポリ
オキシエタレングリコール-ジメチルシロキサン
共重合体(商品名 KP-341、信越化学社製)、
エチルアルコール系界面活性剤(商品名 フロー
ドPC-430、東江化学社製)などを組成物

Kに対して0.02〜0.1重量%の範囲で添加配合し
てもよい。

本発明の組成物は、これを塗布の基材面に任意
の方法(はけ塗り、浸漬塗布、回転塗布、スプレ
ー塗布、吹き塗りあるいはローウ塗りなど)で塗
布したのち、60〜150℃の温度で加熱すること
とによりすみやかに硬化してとくに耐水性、耐摩
耗性にすぐれた成膜を与えるが、成膜速度は乾燥
法の温度が0.1mm〜2.0mmとすれば充分である。

本発明に係るコーティング組成物は、ポリメ
タクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、
ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂などから
なる透明プラスチック板、プラスチックレンズあ
るいはプラスチックフィルムに有用であり、また
配合組成、施工条件あるいは基材への接着性条件
(プライマーの使用)を適宜選択することにより
アルミニウム、鉄、銅などの金属に対しても腐蝕
を効果を低減する。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中の部は
すべて重量部を示す。

実施例

下記の表1に示すような量のメチルトリメ
トキシラン、ジメチルジメトキシラン、3-メ
チロプロピルトリメトキシラン、フェニル
トリメトキシラン、下記の表1に示すような
増量および量の有機可溶性化合物および0.6
部からなる混合物を水浴で溶解したのち、かく
拌を行いながら濃度を0〜10℃で保持しコロイ
ドシリカ(30%分散、商品名 エノケックス、
日産化学社製、平均粒径5〜10μm)を添加し
て下した。低下終了後濃度を10℃で保持し4時
間30分かき拌を行い、ついで1、プロピノール
100部、即成23部およびポリオキシエタレン
-ジメチルシロキサン共重合体(商品名 KP-
341、信越化学社製)0.08部を添加混合した。
Cの混合物を室温下で7日間放置して成膜を行

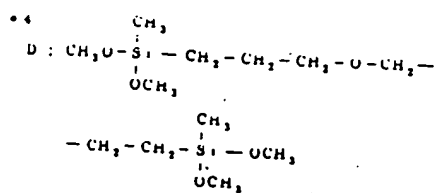
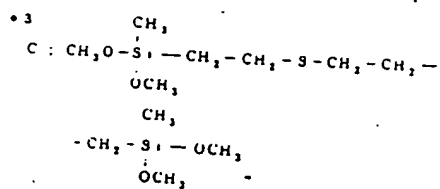
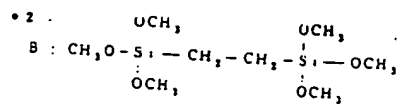
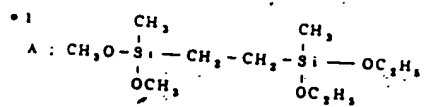
コーティング膜を得た。

つぎに上記で得たコーティング膜をポリメ
タクリレート板(信越化学社製、商品
名 デラグラスA)、アルミニウム板または鉄
板の表面に浸漬法により塗布したのち濃度0.0
で30分間加熱を行つた。この硬化反応が得られ
た。

この硬化反応について各々の特性を調べその結
果を下記の表2〜表4に示した。

表 1 表

		コーティング剤を構成する主要成分の組成								
		メタルシリ トキシラン (部)	有機珪素化合物 (部)				コロイダル シリカ (部)	リメタルシリ トキシラン (部)	3-ジメチルア ミノプロピ ルシラン(部)	フェノール シリカ(部)
			A部	B部	C部	D部				
本 発 明	コーティング剤 1	57	3.0	—	—	—	77	—	—	—
	2	52	2.0	—	—	—	—	—	—	—
	3	42	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	4	58	—	5.0	—	—	—	—	—	—
	5	42	—	1.0	—	—	—	—	—	—
	6	55	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	7	42	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	8	57	—	—	—	3.0	—	—	—	—
	9	52	—	—	—	2.0	—	—	—	—
	10	50	5.0	—	—	—	—	—	5.0	—
	11	50	5.0	—	—	—	—	—	—	5.0
	12	45	5.0	—	—	—	—	—	5.0	5.0
比 例	13	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	14	50	—	—	—	—	—	—	—	1.0
	15	30	—	—	—	—	—	—	3.0	—
	16	30	—	—	—	—	—	1.0	—	—
	17	38	2.2	—	—	—	—	—	—	—
	18	38	—	—	2.2	—	—	—	—	—



測定56-161475(7)

表 2 炭 (ポリノアルノアクリレート系)

使用した コーティング剤	試験部位 (エポキシ ノール系)	試験部位 (エポキシ ノール系)	基本試験 (85℃/3Hrs.後)		安定性 (80℃/16Hrs.後)	耐ヒートショック -30℃/30min ~100℃/30min 6サイクル後	試験結果
			外観	試験部位 (エポキシ ノール系)			
A	1	A	100/100	A 好	80/100	A 好	6H
	2	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	3	B	100/100	100/100	100/100	A 好	5H
	4	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	5	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	6	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	7	B	100/100	100/100	100/100	A 好	4H
	8	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	9	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	10	A	100/100	100/100	100/100	A 好	5H
	11	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	12	A	100/100	100/100	100/100	A 好	5H
B	13	A	100/100	80/100	クラック発生	クラック発生	6H
	14	B	100/100	100/100	クラック発生	クラック発生	5H
C	15	C	100/100	100/100	クラック発生	クラック発生	5H
	16	A	70/100	0/100	クラック発生	クラック発生	2H
D	17	C	100/100	80/100	クラック発生	クラック発生	5H
	18	A	100/100	100/100	クラック発生	クラック発生	3H

表 3 炭 (ノール系)

使用した コーティング剤	試験部位 (エポキシ ノール系)	試験部位 (エポキシ ノール系)	試験部位 (エポキシ ノール系)	基本試験 (80℃/16Hrs.後)		安定性 (80℃/16Hrs.後)	試験結果
				外観	試験部位 (エポキシ ノール系)		
A	1	A	100/100	A 好	100/100	A 好	6H
	2	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	3	B	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	4	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	5	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	6	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	7	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	8	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	9	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	10	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	11	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	12	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H

表 4 炭 (ノール系)

使用した コーティング剤	試験部位 (エポキシ ノール系)	試験部位 (エポキシ ノール系)	試験部位 (エポキシ ノール系)	基本試験 (80℃/16Hrs.後)		安定性 (80℃/16Hrs.後)	試験結果
				外観	試験部位 (エポキシ ノール系)		
A	1	A	100/100	A 好	100/100	A 好	6H
	2	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	3	B	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	4	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	5	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	6	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	7	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	8	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	9	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	10	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	11	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H
	12	A	100/100	100/100	100/100	A 好	6H

特許第56-161475(B)

手続補正書

昭和33年5月10日

ただし、各物性は下記のようにして測定したものである。

- (11) 針刺傷性(スチールボールテスト)：
コーティング剤塗布面をスチールボールで強く擦り、傷の発生状態を調べた。
- A 強く擦つても傷がつかない
B 強く擦ると若干すり傷がつく
C 著しく塗布力が損傷する

- (12) 融着性(ごぼん目テスト)：
塗布面に1mm間隔で縦横11点ずつの点を入れ、1辺が1mmの正方形を100個作り、この上に粘着テープ(ニチバン社製、商品名「セロテープ」)を貼着し、これを引きちがして剥離し、剥がす時の状態を観た。

特許庁長官 川原 健 雄 殿

1. 事件の表示
昭和33年5月19日提出の特許願(1)
2. 発明の名称
コーティング組成物
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

名称 (204) 信越化学工業株式会社

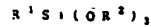
4. 代理人
山本 亮

5. 補正の趣意
明細書の「特許請求の範囲」の項

6. 補正の内容
1) 特許請求の範囲を別紙のとりに補正する。

特許請求の範囲

(M) 一般式



式中、 R^1 は置換または非置換の有機基である。 R^2 はアールキル基である)で示されるオルガノシリコン化合物

100重量部、

ニ 一般式



式中、 R^3 および R^4 は同種もしくは異種のアルキル基、 R^3 および R^4 は同種もしくは異種の置換または非置換の有機基である。 A は二価炭化水素基または酸素原子または硫黄原子を含む二価の有機基である。 n および m は2または3である)で示される有機けい素化合物

1~50重量部、

および

ハ コロイダルシリカ SC-200 重量部
からなるコーティング組成物

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.